

氏 名	吉田 和宏
学 位 の 種 類	博士 (工学)
学 位 記 番 号	博甲第 9 5 3 号
学位授与の日付	平成 19 年 9 月 28 日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第 4 条第 1 項)
学位授与の題目	ポリプロピレン/ポリスチレン系ブレンドの構造と力学物性に関する研究
論文審査委員 (主査)	新田 晃平 (自然科学研究科・教授)
論文審査委員 (副査)	中本 義章 (自然科学研究科・教授), 山岸 忠明 (自然科学研究科・准教授), 喜成 年泰 (自然科学研究科・教授), 山口 政之 (北陸先端科学技術大学院大学・ 准教授)

Abstract

The morphology and mechanical properties of polypropylene/polystyrene (PP/PS) blends compatibilized with styrene-ethylene/butylenes-styrene (SEBS) triblock copolymer were studied in this work. The domain size and crystallinity in PP phase were controlled by the comp-molding conditions such as holding time in the hot-press and quenching temperature to prepare the sheets. The phase-inversion took place at 62.5 wt% of PS content and this leads to ductile-brittle transition at the blend composition. The mechanical properties of PP-rich blends are dominantly affected by the nature of the PP matrix and independent of the domain size of PS phase. This is associated with the interfacial separation between rigid PS droplets and PP matrix. The addition of the 0.5phr compatibilizer leads to ductile-brittle transition in the concentration of PS ranged from 50 to 70wt%. It was found from an electron microscope observation and tensile test that the addition of the 0.5phr compatibilizer resulted in an increment of the adhesion of the interface between PP and PS in the blends. Consequently, the dominant effect of compatibilizer such as SEBS on the tensile properties of PP/PS blends is not improvement of the dispersion but an increment of the adhesion of interface between PP and PS phases in the PP-rich blends.

1. 緒言

結晶性高分子であるイソタクチックポリプロピレン(PP)や非結晶性高分子であるアタクチックポリスチレン(PS)は、代表的な汎用性樹脂として、我々の日常に深く浸透している材料である。これらの汎用性樹脂のリサイクルを考えると、ブレンド物の性質や構造状態を知ることは、極めて重要な基礎的知見になり得る。また、リサイクル以外にも PP は結晶性、PS は非結晶性高分子であり、これらのブレンド物が特異な機能を発現することが期待され、今日に至るまでにさまざまな検討が行われてきた。その新規機能の発現の一つの指標に相容性があるが、一般的に PP/PS 系ブレンドは非相溶でありマクロな相分離を引き起こしてしまうために、その物性や構造の制御は困難であった。それゆえ、分散性を向上させるために第三成分である相容化剤を系に添加して検討が行われてきた。しかしながら、ブレンド効果を詳細に理解するためには分散性と力学特性および第三成分が力学特性に及ぼす影響を細分化して考察する必要がある。

本研究では二成分 PP/PS 系の力学的性質を詳細に調査した上で相容化剤である SEBS の PP/PS 系に及ぼす添加効果を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

2.1. 試料の調製

市販の PP ($M_w=38 \times 10^4$, $M_w/M_n=4.7$, mmmm:90%), PS

($M_w=22 \times 10^4$, $M_w/M_n=2.4$)、JSR 社製の SEBS ($M_w=5.1 \times 10^4$, $M_w/M_n=1.2$, PS=53wt%), を各混合比で(相仕込み量 40g)東京インキ株式会社製のラボミキサー (5100rpm)を用いてブレンド物を作成した。得られた試料を 230℃で溶融プレスし、230℃で所定時間放置した後、所定温度のウォータースバスに投入し冷却固化させ厚さ 200μm の測定サンプルフィルムを作成した。ここで、所定放置時間でドメインのサイズ、所定冷却温度で PP 相の結晶度をそれぞれ制御した。

2.2. 測定

分散状態 日立 S-4500 製の電解放出形走査型電子顕微鏡(SEM)でサンプルフィルム断面の分散状態を観察した。断面は液体窒素を用いた脆性破壊により得ている。また、必要に応じてトルエンを用いたエッチング処理を行った。

DSC 測定 Perkin Elmer 社製 Diamond DSC LT を用い、窒素雰囲気下において 298K から 473K の範囲を昇温速度 20K/min で昇温することにより融解時の熱量の測定を行った。

引張試験 アベ製作所製の小型引張り試験機を用いて、一軸延伸試験を行った。測定温度は 25℃、引張速度 3.2mm/min、試験片はゲージ長 2mm、幅 3mm のノッチ形状を使用した。

動的粘弾性測定 レオロジ社製の動的粘弾性測定装

置を用いて昇温速度 2K/min、198–448K の範囲で、周波数は 10Hz で行った。

3. 結果と考察
3.1 モルホロジー

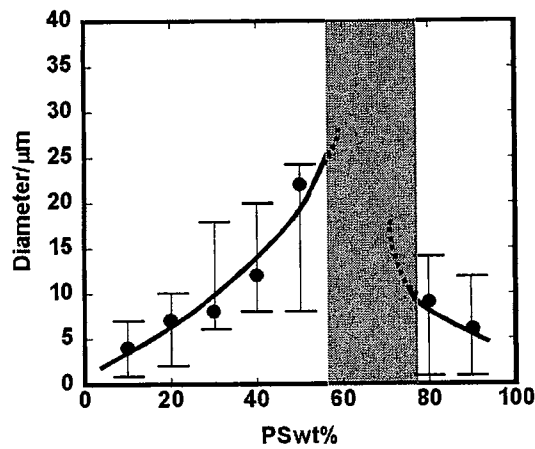


Fig.1 Diameter of dispersed domains in PP/PS blends plotted against the PS content.

PP/PS 系の断面の SEM 写真よりドメインの直径を読み取り PS 含有量に対してドメイン直径をプロットした結果を Fig. 1 に示す。PS 含有量が 60wt%までは PS 含有量の増加に伴いドメインサイズおよびドメインサイズ分布が拡大し、60–80wt%の間は分散相が連続相を形成、80–90wt%の領域では PS 含有量の増加に伴いサイズおよび分布が低下した。この結果より、PP と PS の分散相の転移は PS 含有量が 60–80wt%の領域で生じることが示唆される。

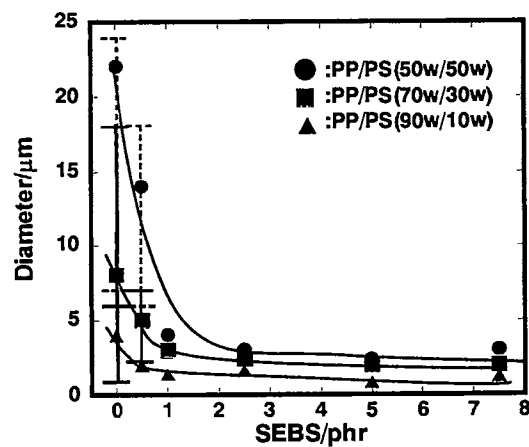


Fig. 2 Plot of diameter with different content of SEBS addition for PP/PS

Fig. 2 に SEBS を添加した PP/PS(50w/50w)系、PP/PS(70w/30w)系および PP/PS(90w/10w)系のエマルジョンカーブを示す。すべての系において SEBS を 1.0phr 添加することで PS 分散相サイズは劇的に低下するものの、SEBS の添加量が 2.5phr 以上では分散相サイズは一定の値を示した。つまり、PP-リッチ PP/PS 系の混

合比に関係なく過剰量の SEBS 添加では PS ドメインサイズは低下しないことが分かった。これは、過剰量の SEBS の添加で PS ドメインが SEBS を介した凝集体を形成した結果であると考えられる。

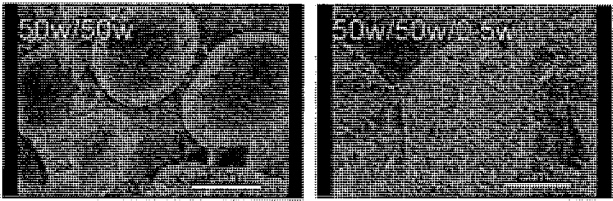


Fig. 3 SEM micrographs of binary and ternary blends

Fig. 3 に二成分系および SEBS を 0.5wt%添加した三成分系の分散相のドメイン表面の SEM 観察結果を示す。ドメイン表面は、二成分系は滑らかであるのに対し、三成分系では荒くなることが分かった。これは、SEBS を添加することで PP と PS の界面の癒着力が向上した結果であると考えられる。

3.2 延伸特性

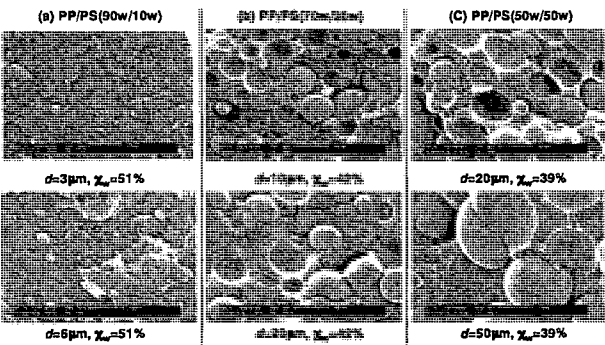


Fig.5 SEM micrographs of three PP/PS blends, (a)PP/PS (90w/10w); (b) PP/PS (70w/30w); (c) PP/PS (50w/50w), having a fixed crystallinity of PP phase and different size of PS droplets. The diameter d of PS droplets for these PP/PS samples reading off from the SEM pictures and the crystallinity χ_w of PP phase are cited below the pictures.

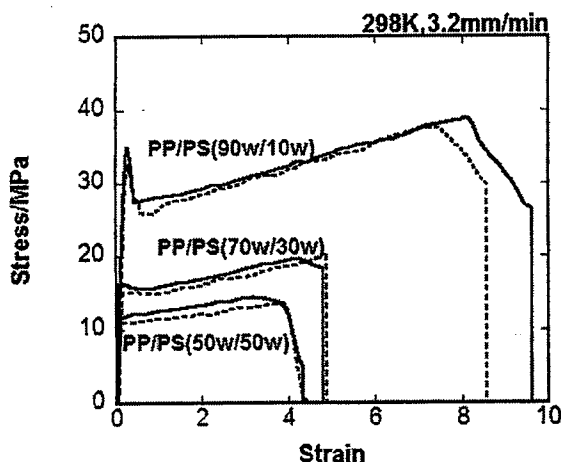


Fig. 4 Stress-Strain curves of the PP/PS blends shown in Fig. 5

一般的にポリマーブレンドにおいて分散状態が向上すると力学特性も向上すると言われている。そこで、この一般論が PP/PS 系についても当てはまるかどうかを調査するために結晶度が同程度でドメインサイズが異なる 3 組の PP/PS 系を調製し、これらの延伸特性を評価することでドメインのみが力学特性に及ぼす影響を考察した。Fig. 5 にドメインサイズのみが異なる 3 組のブレンド物の SEM 写真を示す。これらのサンプルの延伸試験を行い応力-ひずみ曲線を比較することで分散性と力学特性の相関を調べることが出来る。延伸試験の結果を Fig. 6 に示す。結果として、混合比と PP 相の結晶度が同程度であればマイクロオーダーの PS ドメインサイズの違いは応力-ひずみ特性へほとんど影響を及ぼさないことが分かった。

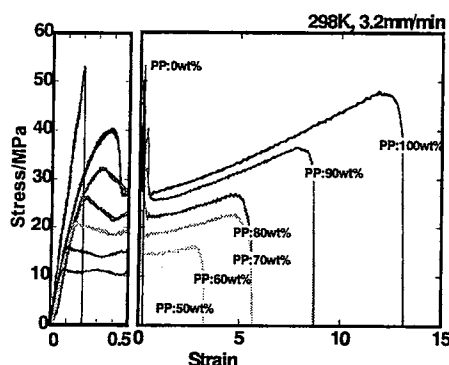


Fig. 5 Stress-Strain curves of the PP/PS blends

Fig. 5 に PP-リッチ PP/PS 系ブレンドおよび PP, PS 単体の応力ひずみ曲線を示す。PP 含有量の増加に伴い、全体的な応力および破断ひずみが増加することが分かった。また、Pure PP では降伏応力を示すピークが明確に表れるのに対し、PP/PS(50w/50w)系の応力-ひずみ曲線には降伏応力を示すピークが表れない。さらに PP の降伏応力のピークは PP 含有量が増加するに伴い明確に現れてくることが分かった。PP に対して PS は室温においてガラス状態であるためヤング率が高い値を示し、PP は PS と比較し変形し易いことが知られている。

それゆえ、PP がマトリックスを形成している PP/PS 系の応力は PP 相のみが応力を発現していると考えられる。

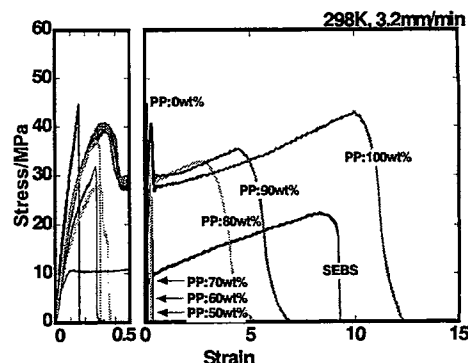


Fig. 6 Stress-Strain curves of the PP/PS blends with SEBS(0.5phr)

Fig. 6 に各混合比の PP/PS 系に SEBS を 0.5phr 添加したブレンド物の応力-ひずみ曲線を示す。二成分 PP/PS 系の 70w/30w, 60w/40w, 50w/50w は延性的な破壊を示すのに対し、SEBS を 0.5phr 添加することで脆性的な破壊を示した。この応力-ひずみ挙動の変化は PP と PS との界面の癒着力の向上が齎したと考えられる。これは、SEBS は PP/PS 系の相容化剤として機能するものの SEBS を 0.5phr 添加した程度では非添加時とほとんどドメインサイズは変化しないうえに SEBS を添加することで PP 相の結晶度が低下するためである。また、PP および PS 単体に SEBS を添加しても応力-ひずみ挙動に影響を及ぼさなかったことも SEBS が PP と PS との界面に影響を与えていることを強く示唆している。

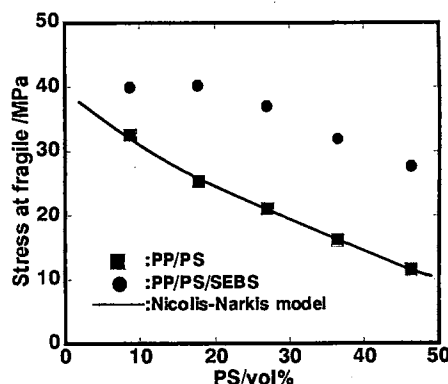


Fig. 7 Stress at failure vs volume fraction of PS when the Nicolis-Narkis model is used to compare with the experimental results

Nicolas-Narkis 理論に従えばブレンド物の延伸過程において充填剤が剛体でありマトリックスポリマーと充填剤との癒着力が無いものと仮定され、ブレンド物の降伏応力は分散相の体積分率の増加つまり界面の面積の増加に伴い減少する。

$$\sigma_y = \sigma_y^0 \left(1 - \left(\frac{\phi}{\phi_m} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \quad (1)$$

ここで、 α_p は複合材料の降伏応力、 α_p^0 は未充填物質の降伏応力、 ϕ はPSの体積分率、 ϕ_m はPSの最大充填率(0.74)である。

Fig.7では降伏応力についての理論値と実験値の比較結果を示す。その結果、PP/PS二成分系の理論値と実験値が一致する事が分かった。これはブレンド物の破損は界面より発生することを示唆している。一方、SEBSを0.5phr添加したPP/PS/SEBS三成分系ではPPやPSよりも応力が低いSEBSを添加したにも関わらず、すべての混合比において理論値よりも高い値を示し、特に脆性破壊を示したPP/PS(50/50)とPP/PS(60/40)にSEBSを添加した系では顕著な破断応力への添加効果が観察された。この結果は、SEBSはPPとPSの界面の癒着力を向上させたことを示している。

PP/PS系の破損が界面より発生することを可視的に評価するために延伸後のモルホロジーをSEMにより観察した。結果をFig.8に示す。二成分系では、延伸後もPSドメインは破損することなく球体で存在しており、PSドメイン周辺に延伸方向に対してボイドの発生が観察された。一方、三成分系に関しては二成分系と同様にPSドメインが破損することなく延伸方向に対してボイドが観察されるもののPSドメインとPPマトリックスを繋ぐフィブリルの形成が観察された。SEM観察結果からもSEBSがPPとPSの界面の癒着剤としての働きが示唆される結果が得られた。

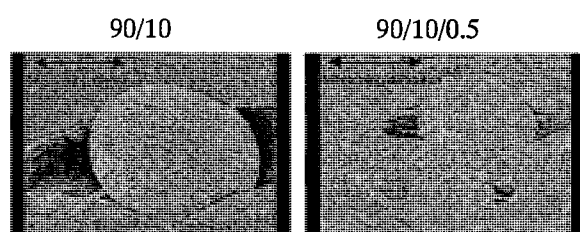


Fig.8 SEM micrographs of stretching PP/PS and PP/PS/SEBS blends

3.3 動的粘弾性特性

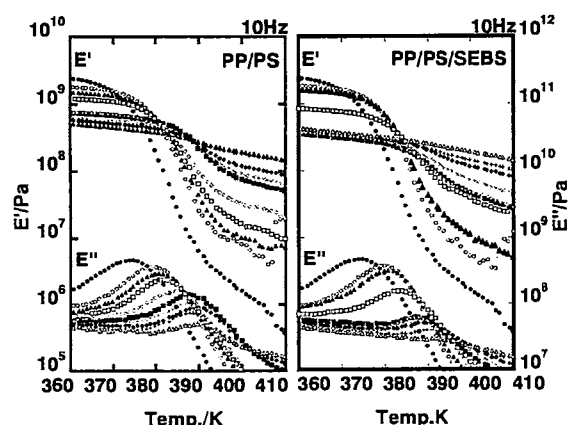


Fig.9 Dynamic mechanical spectra of PP/PS and PP/PS/SEBS blends around T_g of PS in PP/PS blends.

● : PP: 0wt%, ○ : PP 10wt%, ▲ : PP 20wt%,
□ : PP 30wt%, ◇ : PP 40wt%, ■ : PP 50wt%,
× : PP 60wt%, ◆ : PP 70wt%, + : PP 80wt%,
△ : PP 90wt%

Fig.9にPP/PS系およびPP/PS/SEBS系のPSガラス転移温度付近の動的粘弾性スペクトルを示す。

PP/PS系の貯蔵弾性率はPSのガラス転移温度以上で顕著に低下した。また、PSのガラス転移温度以下の領域ではPS含有量が増加するに伴い貯蔵弾性率は高い値を示すのに対し、PSのガラス転移温度以上の領域ではPS含有量が増加するに伴い低い値を示した。PSのガラス転移温度以下ではより貯蔵弾性率の高いPSが応力を発現しPS含有量が多いPP/PS系ほど高い貯蔵弾性率の値を示したと考えられる。一方、PSのガラス転移温度以上の温度域ではPSが流動して応力を発現しなくなることによってPS含有量の増加に伴い貯蔵弾性率が減少したと考えられる。 E'' の結果より、PPの添加量の増加に伴いPSのガラス転移温度を示す損失弾性率中の373K付近のピークは高温側へ徐々にシフトした。また、本研究ではSEBSを5phr添加したPP/PS系についても同様の検討を行っており、SEBSを添加しても二成分系と同様にPS含有量の増加に伴い E' は減少し、PSのガラス転移温度は高温側へ徐々にシフトした。これは、PPとPSの熔融状態と固体状態の体積変化のミスマッチにより引き起こされたと考えられる。

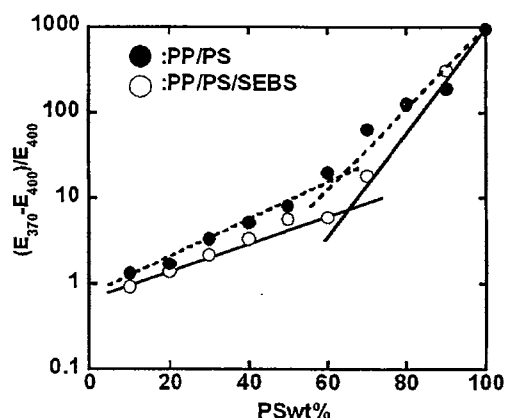


Fig.10 Relaxation strength plotted against PS contents in PP/PS and PP/PS/SEBS blends.

動的粘弾性スペクトルの E' より得られるPSのガラス転移に伴う緩和強度は式(2)より算出することが出来る。

$$R = \frac{E_{400} - E_{370}}{E_{370}} \quad (2)$$

ここで、 R は緩和強度、 E_{400} はPSがゴム状態である370Kの貯蔵弾性率、 E_{370} はPSが流動状態である400Kの貯蔵弾性率をそれぞれ示している。

SEBSがPSの緩和強度に及ぼす影響を調査するためにPS含有量に対し各ブレンド物の緩和強度をプロットした。結果をFig.10に示す。SEBSの有無に関係なくPS含有量の低下に伴い緩和強度は減少した。この緩和強度の減少はブレンド物中のPS含有量の減少に伴いPSに由来する緩和要素が減少したことが原因と考えられる。また、緩和強度はすべての混合比においてSEBSを添加することで減少することが分かった。この現象はSEBS

を添加することで PS 相の表面部分がガラス転移温度以下で SEBS の緩和に誘発され、結果的に本来の PS の緩和温度である 373K 付近よりも低温側で緩和し、373K 付近での緩和要素が減少してしまうために生じたと予想される。それゆえ、PS 相の表面積の差が最大になる 40w/60w 系で最も緩和強度に SEBS の有無の効果が表れたと思われる。さらに、PS 添加に伴う緩和強度の変化率は 40w/60w 付近で変化した。この結果も延伸試験、モルホロジーから得られる結果と同様に PS と PP の相転移が原因と考えられ、混合比が 40w/60w 付近であることが動的粘弾性測定からも予想される結果を得た。

4. 結言

- 1) PP/PS 系の相反転は PP 含有量が 60-70wt% の領域で生じる
- 2) PP/PS 系の破損は界面の剥離より生ずる
- 3) PP/PS 系の力学特性に及ぼす SEBS の添加効果は分散性の向上よりも界面接着力の強化が支配的である
- 4) SEBS は PP マトリックス内の PS ドメイン表面の緩和を低温で誘発する

学位論文審査結果の要旨

平成 19 年 8 月 2 日に口頭発表と質疑応答を行い、その後に開催した学位審査会において以下のよう
に決定した。

吉田和宏君は、代表的な汎用樹脂であるポリプロピレン (PP) とポリスチレン (PS) を取り上げ、そのブレンド材料の構造と物性に関する研究に取り組んだ。今日では、樹脂の再利用が社会的にも重要な課題となっている状況の中、本研究の内容は、両ポリマーのマテリアルリサイクルの為の本質的な指針を与える上で重要な位置付けにある。PP と PS の相容性は、極めて悪く、これまで複合化が困難であり、ブレンドの基礎的知見を得るのが極めて困難であった。吉田氏は、新規に開発された超高速回転式混練機を用いて、まずは、PP/PS の 2 相系における溶融混練化に成功した。その結果、PP/PS のブレンドの複合状態と力学特性の関連を実験的に明らかにすることができ、さらに第 3 成分である相容化材の添加効果を検討することを可能にした。その結果、ドメインのサイズよりは、マトリックスの構造状態、ドメインとマトリックス間の混和性がブレンド材料の物性に大きく影響を及ぼすことを明らかにした。このように、吉田氏は、PP と PS という汎用性樹脂のブレンドの研究を通して、プラスチック材料のリサイクルするための指針となりうる汎用性樹脂同士のブレンドの基礎的実験データを納め上げた。また、本結果を踏まえて、その実用性についても、現在検討しており、本論文の内容は、学術的のみならず工業的にも価値あるもので、博士論文として相応しいものと判断できる。